

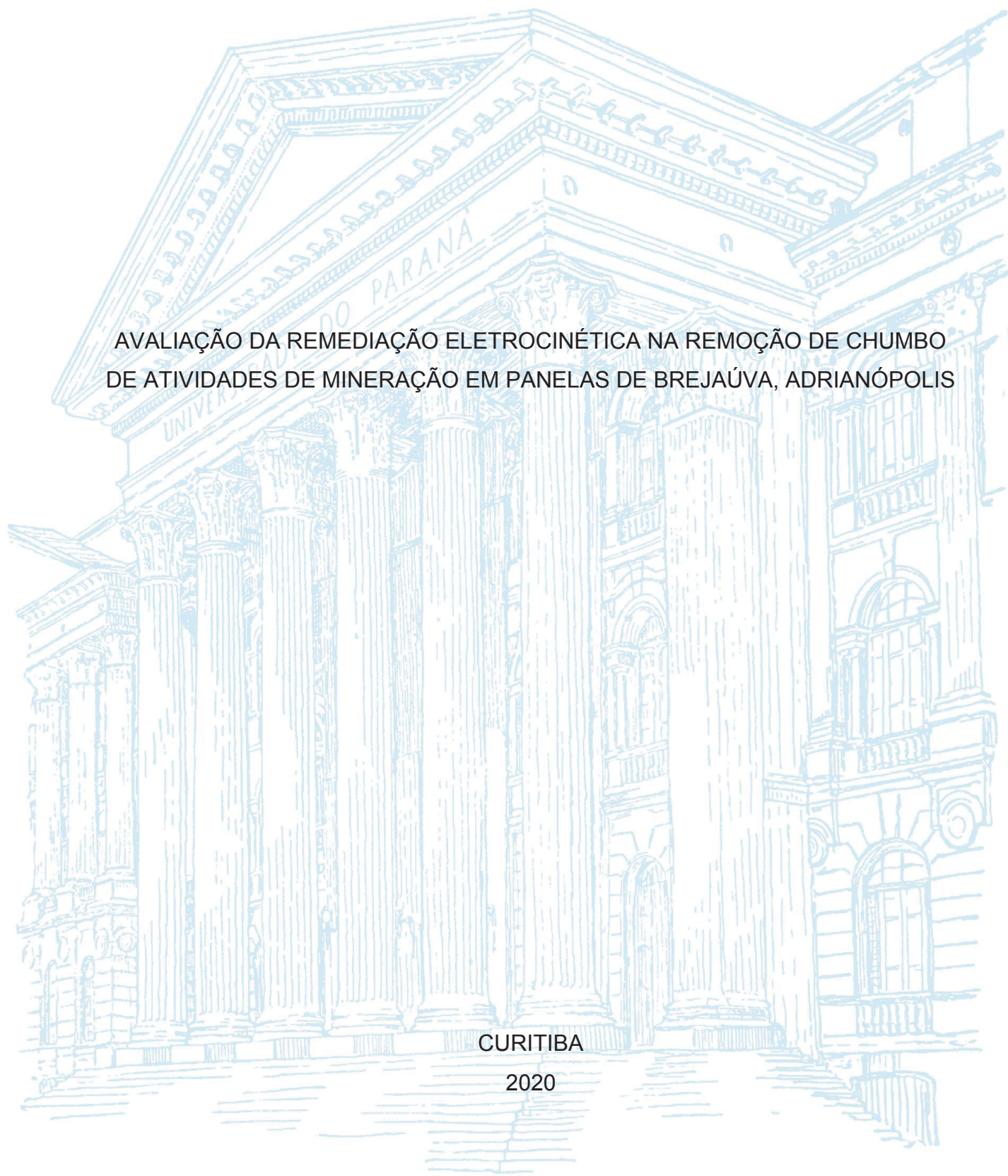
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ISADORA CAROLINE SEBBEN

AVALIAÇÃO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA NA REMOÇÃO DE CHUMBO  
DE ATIVIDADES DE MINERAÇÃO EM PANEAS DE BREJAÚVA, ADRIANÓPOLIS

CURITIBA

2020



ISADORA CAROLINE SEBBEN

AVALIAÇÃO DA REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA NA REMOÇÃO DE CHUMBO  
DE ATIVIDADES DE MINERAÇÃO EM PANEIS DE BREJAÚVA, ADRIANÓPOLIS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S443a

Sebben, Isadora Caroline

Avaliação da remediação eletrocinética na remoção de chumbo de atividades de mineração em Painéis de Brejaúva, Adrianópolis - PR [recurso eletrônico] /Isadora Caroline Sebben. – Curitiba, 2020.

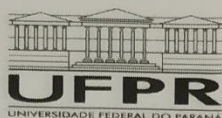
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos (PIPE), 2020.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte.

1. Chumbo. 2. Ácido acético. 3. Solos - Poluição. 4. Reatores elétricos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Título.

CDD: 660.2995

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



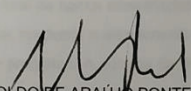
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

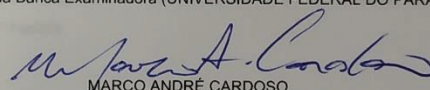
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ISADORA CAROLINE SEBEN** intitulada: **AVALIAÇÃO DA REMEDIAÇÃO ELETRODINÂMICA NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE ATIVIDADES DE MINERAÇÃO EM PAINÉIS DE BREAÇA, ADRIANÓPOLIS**, sob orientação do Prof. Dr. HAROLDO DE ARAÚJO PONTE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

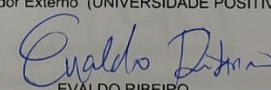
CURITIBA, 03 de Março de 2020.

  
HAROLDO DE ARAÚJO PONTE

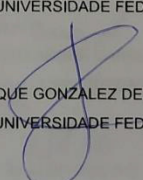
Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

  
MARCO ANDRÉ CARDOSO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE POSITIVO)

  
EVALDO RIBEIRO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

  
PEDRO HENRIQUE GONZALEZ DE CADEMARTORI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho à minha família,  
que sempre me apoiou e incentivou.

## **Agradecimentos**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço a Deus pela saúde e condições de fazer este trabalho, aos meus familiares e amigos pelo apoio e compreensão nos momentos de ausência, ao orientador Professor Doutor Haroldo Ponte pela paciência e ensinamentos e aos colegas de laboratório e programa pela ajuda quando precisei.



## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo da aplicabilidade da remediação eletrocinética em solo contaminado com chumbo. O solo estudado vem do município de Adrianópolis – PR e sofreu, durante aproximadamente cinquenta anos, contaminação de material particulado que foi lançado na atmosfera e posteriormente depositado. A eletrorremediação envolve a aplicação de campo elétrico de baixa intensidade, causando migração dos íons entre eletrodos. Os estudos foram feitos em um reator eletrocinético de laboratório e a técnica se mostrou apta para ser aplicada em campo. Foi desenvolvida uma técnica analítica para medição da concentração das amostras, onde encontrou-se o valor de 10600 ppm. Os testes foram feitos através da medida da absorbância da solução de ácido acético que foi adicionado ao reator junto com o solo compactado e os valores obtidos mostraram que houve migração dos íons de chumbo. O resultado ótimo dos experimentos foi para solução de 0,1 M de ácido acético, diferença de potencial de 56 V e valor de corrente elétrica de 0,22 mA, que depois de 10 dias, resultou em um acúmulo de 1080 ppm de chumbo na câmara catódica e maior taxa de remoção de íons de chumbo durante os cinco primeiros dias, com valor de 200 ppm/dia. O custo energético para remoção foi de R\$ 0,25, comprovando a viabilidade técnica e econômica da remediação eletrocinética.

Palavras-chave: eletrorremediação, chumbo, reator eletrocinético;

## **ABSTRACT**

This work presents a study of the applicability of electrokinetic remediation in lead contaminated soil. The soil samples come from the municipality of Adrianópolis - PR and suffered, for approximately fifty years, contamination of particulate matter that was released into the atmosphere and subsequently deposited. Electremediation involves the application of a low intensity electric field, causing migration of ions between electrodes. An analytical technique was developed to measure the concentration of the samples, where the value of 10600 ppm was found. The studies were performed in a laboratory electrokinetic reactor and the technique was able to be applied in the field. The tests were done by measuring the absorbance of the acetic acid solution that was added to the reactor with the compacted soil and the values obtained showed that there was migration of the lead ions. The optimum result of the experiments was for a 0.1 M solution of acetic acid, a potential difference of 56 V and an electric current value of 0.22 mA, which after 10 days, resulted in an increase of 1080 ppm of lead in the cathodic chamber and higher rates of lead ion removal during the first five days, with a value of 200 ppm/day. The energy cost for removal was R \$ 0.25, proving the technical and economic feasibility of electrokinetic remediation.

Keywords: electremediation, lead, electrokinetic reactor;



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - LOCALIZAÇÃO DO MUNICÍPIO DE ADRIANÓPOLIS – PR.....	15
<b>FIGURA 2</b> - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO-PH P/ O SIST. ÁGUA-CHUMBO A 25°C .....	25
<b>FIGURA 3</b> - RELAÇÃO ENTRE CORRENTE E POTENCIAL PARA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	26
<b>FIGURA 4</b> - REATOR ELETROQUINÉTICO .....	27
<b>FIGURA 5</b> - SISTEMA DE COLETA DE DADOS MONTADO.....	28
<b>FIGURA 6</b> - ESCAVAÇÃO DO SOLO EM ADRIANÓPOLIS - PR.....	29
<b>FIGURA 7</b> - SOLO ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO .....	30
<b>FIGURA 8</b> - SOLUÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO MAIS CONCENTRADA, COM REATIVO.....	31
<b>FIGURA 9</b> - GRÁFICO CONCENTRAÇÃO x ABSORBÂNCIA-CURVA PADRÃO...34	
<b>FIGURA 10</b> - SOLUÇÃO DE SOLO COM ÁCIDO NÍTRICO DURANTE A AGITAÇÃO MANUAL.....	35
<b>FIGURA 11</b> - SISTEMA DE FILTRAÇÃO A VÁCUO UTILIZADO .....	35
<b>FIGURA 12</b> - PARTE LÍMPIDA DO PROCESSO .....	37
<b>FIGURA 13</b> - GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO x ABSORBÂNCIA COM MARCAÇÃO DE DADOS .....	39
<b>FIGURA 14</b> - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CHUMBO NA CÂMARA PARA SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DE 0,05 M .....	41
<b>FIGURA 15</b> - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CHUMBO NA CÂMARA PARA SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DE 0,1 M .....	43
<b>FIGURA 16</b> - CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO NA CÂMARA PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DE 0,5 M .....	45
<b>FIGURA 17</b> - REPRESENTAÇÃO DO AUMENTO DE CHUMBO NA CÂMARA PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DE 0,05 M .....	46
<b>FIGURA 18</b> - REPRESENTAÇÃO DO AUMENTO DE CHUMBO NA CÂMARA PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DE 0,1 M .....	47
<b>FIGURA 19</b> - REPRESENTAÇÃO DO AUMENTO DE CHUMBO NA CÂMARA PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DE 0,5 M .....	47
<b>FIGURA 20</b> - CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO NOS TRÊS EXPERIMENTOS .....	49

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> - TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO.....	20
<b>TABELA 2</b> - CÁLCULOS PARA CURVA PADRÃO .....	33
<b>TABELA 3</b> - DADOS COLETADOS DE ABSORBÂNCIA PARA CURVA PADRÃO .....	33
<b>TABELA 4</b> - DADOS PARA SOLUÇÃO REAL DE SOLO.....	34
<b>TABELA 5</b> - DADOS DO PROCEDIMENTO COM SOLO REAL .....	36
<b>TABELA 6</b> - DADOS DE ABSORBÂNCIA PARA SOLUÇÃO DE SOLO REAL .....	37
<b>TABELA 7</b> - DADOS PARA CONCENTRAÇÃO DE $\text{HNO}_3$ DE 3%.....	38
<b>TABELA 8</b> - DADOS DO REATOR PARA ÁCIDO ACÉTICO 0,05 M .....	40
<b>TABELA 9</b> - DADOS DO REATOR PARA ÁCIDO ACÉTICO 0,1 M .....	42
<b>TABELA 10</b> - DADOS DO REATOR PARA ÁCIDO ACÉTICO 0,5 M .....	44
<b>TABELA 11</b> - TAXA DE MIGRAÇÃO DOS ÍONS DE CHUMBO .....	48

## ÍNDICE DE SIGLAS

CAS:	Chemical American Society
CETESB:	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA:	Conselho Nacional do Meio Ambiente
IBGE:	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LAMIN:	Laboratório de Análises de Minerais
SANEPAR:	Companhia de Saneamento do Paraná

## SUMÁRIO

<b>1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
2.1. O Local .....	14
2.2. Chumbo .....	15
2.3. Contaminação do Solo .....	17
2.4. Contaminação pela Mineradora .....	17
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
3.1. Objetivos Gerais .....	19
3.2. Objetivos Específicos .....	19
<b>4. REMEDIAÇÃO DE SOLOS .....</b>	<b>20</b>
4.1. Remediação Eletrocinética .....	22
<b>5. METODOLOGIA .....</b>	<b>27</b>
5.1. Reator Eletrocinético .....	27
5.2. Fonte .....	28
5.3. Tratamento do Solo .....	29
5.4. Curva de Calibração .....	30
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>33</b>
6.1. Dados para o Reator Eletrocinético .....	39
6.1.1. Resultados para concentração de 0,05 M de ácido acético .....	40
6.1.2. Resultados para concentração de 0,1 M de ácido acético .....	41
6.1.3. Resultados para concentração de 0,5 M de ácido acético .....	43
<b>7. CONCLUSÃO .....</b>	<b>50</b>
7.1. Perspectivas Futuras: .....	51
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>52</b>

## **1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO**

O estudo de remediação de solos contaminados possui motivação científica, social e ambiental. O lado científico busca desenvolver uma técnica de limpeza de solos que possa ser aplicada em ambientes contaminados com metais pesados. A remediação tem função social, pois pode evitar a contaminação de seres humanos e animais com esses metais, impedindo que doenças graves, como anomalias, câncer, má formação fetal em gestantes e anemias, manifestem-se. Também possui uma importante função ambiental, pois é do solo que retiramos a maior parte dos alimentos necessários para sobrevivência.

## 2. INTRODUÇÃO

De acordo com resultados de estudos ambientais apresentados nos relatórios da CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), detalhados no item 2.4, houve no município de Adrianópolis lançamento de material particulado por mais de 50 anos contendo altos teores de chumbo devido às atividades de uma mineradora que se instalou no local.

O chumbo apresenta alta estabilidade, ou seja, não se dissipa, decai nem biodegrada. Tem longo tempo de residência em solos, mesmo que em baixas concentrações, portanto, pode produzir efeitos adversos à saúde humana, principalmente em crianças. Por isso, há necessidade de limpeza do solo contaminado. (KREUSCH, 2005).

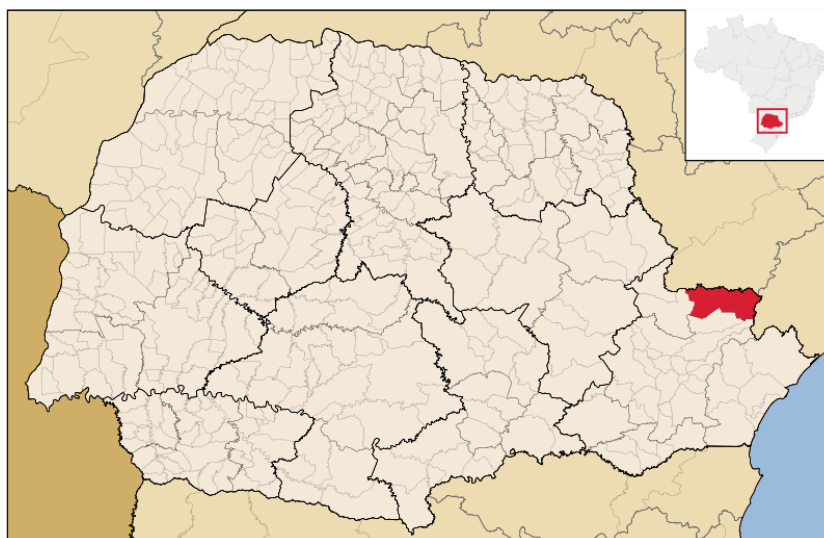
### 2.1. O Local

Adrianópolis é um município brasileiro localizado a sudeste do estado do Paraná e pertence à região metropolitana de Curitiba, no Vale do Ribeira. A principal atividade é a extração de minerais, setor secundário, principalmente de chumbo e prata. A cidade de pouco mais de 6000 habitantes teve colonização por volta de 1937, com incentivo do português Adriano Seabra da Fonseca, dono e fundador da mineradora que se instalou no local. Recursos naturais começaram a ser explorados naquela época e ainda faz parte da economia do município. (IBGE, 2017)

O desenvolvimento da região ocorreu junto com a instalação da mineradora, na década de 30, o que garantiu melhorias de infraestrutura e gerou empregos à população, devido às atividades de extração de chumbo e prata. (IBGE, 2017)

A Figura 1 mostra a localização de Adrianópolis no Brasil e no estado do Paraná.

FIGURA 1 - LOCALIZAÇÃO DO MUNICÍPIO DE ADRIANÓPOLIS – PR



FONTE: IBGE (2017).

## 2.2. Chumbo

O chumbo é um metal cinza-azulado, brilhante, muito maleável, dúctil, insolúvel em água e é um fraco condutor de eletricidade. É muito resistente à corrosão, mas torna-se opaco quando exposto ao ar. É um elemento calcófilo (possui afinidade com o enxofre) e por isso, isolado ou combinado com outros metais, forma diversos minerais sulfetados (KREUSCH, 2005).

O chumbo é um elemento tóxico e contaminante ambiental, devido ao seu largo emprego industrial, como na indústria extrativa, petrolífera, de acumuladores, tintas e corantes, de cerâmica e bélica. É encontrado abundantemente no meio devido às emissões por veículos automotores, pelas indústrias, ou ainda pela ingestão de alimentos sólidos e líquidos contaminados. (LARINI, 1987)

Também pode ser proveniente de fontes naturais. Em rochas sedimentares, a distribuição do chumbo é controlada pela presença de minerais detríticos, argilo-minerais e matéria orgânica. As rochas sedimentares com teores mais elevados são os folhetos negros, refletindo a afinidade do chumbo pela matéria orgânica. (BGS, 1991)



Os animais absorvem chumbo pela ingestão e inalação e ele se acumula nos tecidos ricos em cálcio, tais como ossos, fígado e rins. Os animais e os seres humanos, especialmente os fetos, bebês e crianças ficam expostos a riscos para a saúde e seus músculos e fluidos podem conter concentrações tóxicas. Nos humanos, o acúmulo de chumbo nas porções calcificadas do corpo continua até aproximadamente os dezesseis anos. Os maiores efeitos tóxicos do chumbo nos animais são disfunções neurológicas, renais e anemia. Embora o chumbo seja tóxico, a maior parte do que é ingerido passa pelo organismo sem ser absorvido, porém, há efeito acumulativo, pode ser carcinogênico e teratogênico (KOLJONEN, 2005).

Apesar dos problemas ambientais associados ao chumbo serem críticos, o consumo deste metal deve continuar aumentando, já que o chumbo é utilizado em diversas aplicações, como baterias. (KOLJONEN, 2005).

O teor de chumbo no solo é variável e pode permanecer indefinidamente no local. Este metal pode estar no solo sob diversas formas: relativamente insolúvel (sulfato, carbonato ou óxido), solúvel, adsorvido, coprecipitado, adsorvido em matérias orgânicas coloidais ou complexado no solo. (IPCS, 1995)

O Ministério do Meio Ambiente estabeleceu alguns limites para os níveis de contaminantes no solo através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) com as resoluções número 420/2009 (BRASIL, 2009) e 357/2005 (BRASIL, 2005). Portanto, o setor produtivo continua contaminando o meio ambiente de forma legalmente amparada.

A maioria do chumbo que vai para o meio ambiente é retido no solo (EVANS, 1989). A principal influência do processo é o fato do chumbo no solo incluir adsorção, troca iônica e precipitação. Estes processos limitam-se à quantidade de chumbo que pode ser transportada para o lençol freático. A porção de chumbo dissolvida no lençol freático depende do pH, das concentrações de sais dissolvidos e também dos tipos de minerais presentes na superfície do solo. (SMITH, 1995)

Para minimização dos riscos causados pela contaminação do solo com chumbo, é necessário que se realize a remediação (reparo) desses meios.

### 2.3. Contaminação do Solo

Um solo poluído é uma ameaça ao meio ambiente, visto que contém substâncias tóxicas, como metais pesados que causam sérios danos à saúde.

Designa metal pesado o grupo de elementos que ocorre nos sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de 5 g/cm<sup>3</sup>. As fontes mais comuns de metais pesados no ambiente são fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refino e incineração de resíduos urbanos. (POVINELLI, 1987)

A preservação do solo é importante a nível mundial, pois contribui de forma interativa para regularização do ciclo hidrológico e é a base de aproximadamente 90% da alimentação humana, ração animal, fibras, combustíveis, entre outras funções produtivas. Constitui também uma parte essencial da paisagem e tem relevância na herança cultural da humanidade. (JONES, 2010)

A importância do solo para as atividades humanas o torna vulnerável a danos causados por ações antropológicas. A capacidade de filtração e absorção faz com que muitos danos não sejam detectados até que já estejam num estado bastante avançado. (EEA, 2000)

A evolução tecnológica, visando o maior conforto da população na satisfação das necessidades de primeira ordem, como alimentação, traz muitos prejuízos para o meio ambiente, pois libera vários compostos tóxicos, como pesticidas, antibióticos e, principalmente metais provindos de resíduos das atividades industriais, como mineradoras, siderúrgicas e atividades agrícolas. (TARLEY, 2003)

### 2.4. Contaminação pela Mineradora

Estudos de contaminação da água e do solo feitos em 2010 pela CETESB trouxeram os seguintes resultados:

a) Água

Foram coletadas 13 amostras de água de torneira em algumas residências, provenientes de diversas fontes, como do rio Ribeira, da CETESB (no Estado de São Paulo), da SANEPAR (no Estado do Paraná) e de várias fontes naturais. Essas amostras foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com fonte de plasma, no LAMIN/CPRM/RJ (Laboratório de Análises Minerais), e os resultados mostraram concentrações de chumbo variando de 0,005 a 0,008 mg/L, valores inferiores ao limite estabelecido pelo Ministério da Saúde para água para consumo humano (0,01 mg/L de chumbo). (CETESB, 2010)

b) Solo

Para análise do solo foram coletadas 21 amostras de solos superficiais a uma distância de até 9,5 km da mineradora, incluindo quatro amostras de solos de hortas domésticas. Foi coletada ainda uma amostra da pilha de escória e outra da de rejeito. As amostras foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com fonte de plasma, no LAMIN/CPRM/RJ. As concentrações de chumbo nos solos variaram de 210 a 9160 µg/g, muito acima do limite permitido (60 µg/g), sendo que os teores mais elevados ocorreram nos locais mais próximos à usina de refino da mineradora. As amostras da escória e do rejeito apresentaram, respectivamente, 2,5% e 0,7%, de chumbo. Segundo a CETESB (2010) esses resultados já indicavam que os solos estavam contaminados por chumbo.

Conclui-se, então, que a água não é o principal problema de contaminação, uma vez que se enquadra dentro dos limites permitidos para a concentração de chumbo. Já o solo está contaminado e por isso, precisa ser tratado. Este trabalho apresentará a técnica de remediação eletrocinética, ou eletrorremediação, para realizar este tratamento.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivos Gerais**

Avaliar as condições de aplicabilidade técnica da remediação eletrocinética em amostras de solo contaminado por chumbo, provenientes do município de Adrianópolis – PR.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- a) Adequação da técnica para determinar a concentração de chumbo em amostras de solo contaminado com metais pesados.
- b) Caracterizar o solo proveniente da região contaminada quanto à concentração de chumbo;
- c) Avaliar as condições de concentração de eletrólitos na migração dos íons de chumbo no reator montado em laboratório;
- d) Avaliar a taxa de remoção de chumbo das amostras e consumo energético dos experimentos;

#### 4. REMEDIAÇÃO DE SOLOS

As principais técnicas utilizadas para a remediação podem ser classificadas como processos físico-químicos, biológicos e térmicos, podendo estes ser tratados *in situ*, implementadas diretamente no local contaminado sem escavação do solo, ou *ex situ*, com remoção do solo e tratamento numa instalação construída à superfície (HODSON, 2010). A remediação eletrocinética é uma técnica físico-química *in situ* e, neste estudo, foi feita uma avaliação de parâmetros *ex situ* e o solo foi trazido da cidade de Adrianópolis para ser estudado em Curitiba.

As características do solo limitam a seleção da técnica de remediação a ser utilizada, ou seja, a aplicação correta da técnica depende de alguns fatores, como tipo de solo, distribuição de suas partículas, potencial hidrogeniônico (pH), umidade, densidade, permeabilidade, potencial de oxirredução, carbono orgânico total, tipo e concentração de contaminantes, estado físico dos contaminantes e histórico da zona contaminada. (FRTR, 2013).

A Tabela 1 a seguir mostra as principais técnicas de remediação dos solos.

TABELA 1 - TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

	Ex-situ	In situ
<b>Biológicas</b>	Compostagem	Biorremediação
	Biorreatores	Fitorremediação
	<i>Landfarming</i>	
<b>Físico-Químicas</b>	Desalogenação	Extração de vapor
	Extração química	Remediação eletrocinética
	Oxidação - Redução	Lavagem do solo
		Solidificação/Estabilização
<b>Térmicas</b>	Dessorção térmica	
	Incineração	Tratamento térmico
	Pirólise	

FONTE: A AUTORA (2020).

A principal vantagem das tecnologias *in-situ* é quanto ao custo da remoção dos solos e do seu armazenamento, evitando simultaneamente a exposição à contaminação dos trabalhadores envolvidos nessas operações. O grande inconveniente dos processos *in-situ* são os efeitos ambientais devido à dispersão da contaminação (FRTR, 2013).

O principal objetivo das técnicas biológicas é a estimulação do crescimento dos microrganismos usando os contaminantes como fonte de energia e alimento. Isso significa proporcionar uma combinação de oxigênio, nutrientes e humidade, controlando a temperatura e o pH. (FRTR, 2013)

Os processos biológicos apresentam baixo custo associado e muitas vezes os contaminantes podem ser destruídos, não havendo necessidade de recorrer a tratamentos secundários. No entanto, estes processos são de longa duração e apresentam dificuldade de determinar a eficácia de destruição dos contaminantes (CHENG ET. AL., 2012).

As técnicas físico-químicas utilizam as propriedades físicas dos contaminantes ou do meio contaminado para converter quimicamente, separar ou conter a contaminação. Estas técnicas podem ser concluídas em curtos períodos de tempo se comparadas com as técnicas biológicas (FRTR, 2013).

As técnicas térmicas envolvem a injeção de vapor e ar quente ou aquecimento através de resistências elétricas, eletromagnéticas, fibras ópticas ou radiofrequência. Esses processos aumentam a taxa de volatilização de compostos semi-voláteis, facilitando a extração dos contaminantes. São técnicas utilizadas essencialmente na remediação de solos contaminados por compostos orgânicos voláteis. A desvantagem dessa técnica é que necessita de um investimento adicional devido à necessidade de controlar as emissões gasosas que podem ser nocivas para o ambiente e acarretar problemas de saúde pública (FRTR, 2013).

A maioria das tecnologias *ex-situ* exigem custos com escavação e investimentos elevados em instalações industriais de tratamento, portanto, só são usadas para volumes de solo extremamente elevados. A principal vantagem são os curtos períodos de tempo para a remediação de solos se comparadas com as tecnologias *in-situ*. A contaminação presente em localizações profundas inviabiliza a aplicação de tecnologias *ex-situ* (FRTR, 2013).

Dentre as tecnologias físico-químicas *in-situ*, a Remediação Eletrocinética mostra-se uma alternativa viável na remoção tanto de compostos orgânicos quanto não orgânicos, consistindo da aplicação de uma corrente contínua e de baixa intensidade em eletrodos no solo, promovendo a mobilização dos contaminantes (TAVARES, 2013).

#### 4.1. Remediação Eletrocinética

A remediação eletrocinética, ou eletrorremediação, é um método de campo para remover metais pesados e compostos orgânicos e organometálicos de solos contaminados (YEUNG, 2011).

A técnica de remediação eletrocinética tem sido considerada uma boa alternativa para remoção de metais em solos contaminados. A remediação eletrocinética usa uma corrente elétrica para mineralizar compostos orgânicos e para mobilizar e remover contaminantes metálicos de solos ou sedimentos. A técnica consiste na aplicação de um gradiente de campo elétrico entre eletrodos para extração e migração de contaminantes por mecanismos de transporte eletrocinético. Esse campo elétrico gera processos de transporte de íons e fluidos de poros e partículas eletricamente carregadas, promovendo a extração de contaminantes (SANCHES, 2014).

A eletrorremediação envolve o transporte físico-químico de carga, a ação de partículas carregadas e os efeitos de potenciais elétricos aplicados na formação e transporte de fluido no meio poroso. Fenômenos eletrocinéticos se originam devido à presença da camada dupla difusa. Estes resultam do movimento de diferentes fases, incluindo a aplicação de um campo elétrico e transporte de carga. A combinação entre fluxos e gradientes elétricos e hidráulicos é responsável por quatro fenômenos eletrocinéticos, que são a eletroforese, eletrosmose, potencial de fluxo e potencial de sedimentação. (ROZAS E CASTELLOTE, 2012).

Eletroforese é o processo onde há uma velocidade relativa entre duas partes da camada dupla elétrica, resultado da migração de uma partícula da fase contínua



que a circunda (HIEMENZ, 1986). Se um campo elétrico de corrente direta é aplicado através de uma suspensão coloidal, partículas carregadas são atraídas eletrostaticamente para um dos eletrodos e repelidas do outro (MITCHELL, 1993).

A eletrosmose ocorre quando um potencial elétrico é aplicado através da massa de solo úmido, fazendo com que os cátions migrem para o cátodo e ânions para o ânodo. Como os íons migram, eles carregam suas águas de hidratação exercendo um arraste viscoso na água que está em sua volta. Se houver mais cátions do que ânions num solo contendo partículas de argila carregadas negativamente, há uma rede de fluxo de água em direção ao catodo. Esse fluxo é chamado eletrosmose e sua magnitude depende do coeficiente de condutividade eletrosmótica e do gradiente de voltagem (SOUZA, 2011).

O potencial de fluxo ocorre quando há fluxo de água através do solo. Devido a um gradiente hidráulico, as cargas da dupla camada são deslocadas na direção do fluxo. O resultado é uma diferença de potencial proporcional à razão de fluxo hidráulico entre as extremidades opostas da massa de solo, chamado potencial de fluxo (SOUZA, 2011).

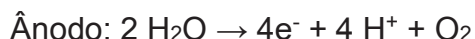
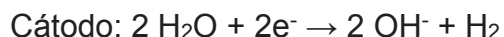
No potencial de fluxo a solução flui por uma diferença de carga e o resultado é uma diferença de potencial induzido. Já na eletrosmose, o potencial aplicado induz o fluxo da solução (HIEMENZ, 1986).

A introdução de ácidos fracos, como o ácido acético, no reservatório do cátodo impede a precipitação dos contaminantes (REDDY, 1999). O ácido acético utilizado para conduzir corrente deve ser utilizado em baixas concentrações, inferiores a 1 M, pois o excesso de íons na solução pode causar competição com os íons do metal contaminante, afetando o rendimento do processo de migração.

A eletrorremediação possui as seguintes vantagens: (a) permite o tratamento de compostos inorgânicos e orgânicos em meios porosos simultaneamente; (b) a mudança de pH produzida pela eletrólise da água absorve efetivamente os íons contaminantes; (c) é competitivo em termos de custo e eficácia de remediação em relação a outros métodos atualmente em uso. Além disso, permite a remoção simultânea de diferentes metais pesados, com alta eficiência de remoção em pouco tempo e a recuperação de metais, o que não é adequado para outras tecnologias de remediação, como incineração e biorremediação do solo. (NIROUMAND, 2012)

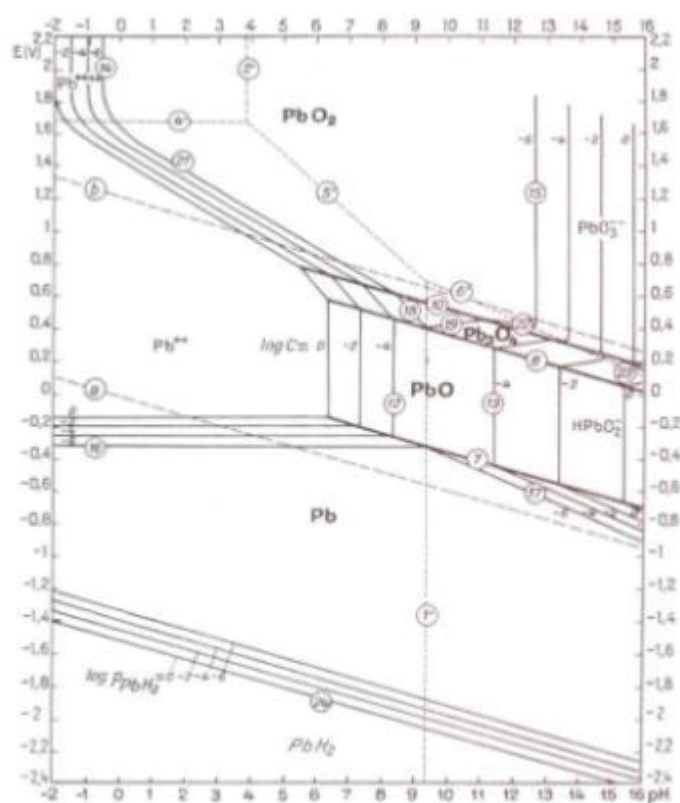
A remoção de metais ocorre principalmente através da eletromigração, que ocorre após a aplicação de um campo elétrico entre os dois eletrodos, com a adição de uma corrente de eletrólitos do ânodo para a câmara do cátodo. (VALT, 2015.)

As equações abaixo mostram as reações de eletrólise da água, que ocorrem nas câmaras anódicas e catódicas. No cátodo ocorre a formação de gás hidrogênio e no ânodo, formação de gás oxigênio.



Metais como o chumbo são mais solúveis em pH baixo. A Figura 2 mostra o diagrama de Pourbaix, representando o equilíbrio potencial-pH para o sistema água-chumbo a 25 °C, onde se verifica a estabilidade do chumbo. O chumbo metálico é estável termodinamicamente na presença de soluções neutras ou alcalinas, portanto, é encontrado em seu estado nativo na porção acima da linha (a). O chumbo apresenta tendência em decompor a água e formar hidrogênio em soluções ácidas sob pressão atmosférica. (GUARACHO, 2005)

FIGURA 2 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO-PH PARA O SISTEMA ÁGUA-CHUMBO A 25 °C



FONTE: POURBAIX (1974).

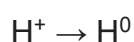
Como o  $H^+$  produzido no ânodo move-se através do solo, os metais são solubilizados e submetidos ao transporte por difusão no processo de remediação eletrocinética. A difusão e eletromigração do  $OH^-$  produzido no cátodo faz com que haja um aumento do pH próximo a essa região podendo ocorrer a dessorção dos íons. (IRYODA, 2008)

A remediação eletrocinética mostra-se também um eficiente processo com grande potencial para aplicação na remoção de contaminantes em misturas de areia e caulim. Esta eficiência foi comprovada pela influência da migração, através da redução da concentração do íon chumbo em relação aos processos que envolvem apenas fluxo, sem a aplicação de potencial. A quantidade de caulim apresenta efeito de redução da remoção de chumbo. (KAMINARI, 2011)

Para uma reação de eletrodo, o equilíbrio é caracterizado pela equação de Nernst, que vincula o potencial de eletrodo às condições dos participantes do processo observados no seio da solução. Para os casos de baixa corrente, é verificada

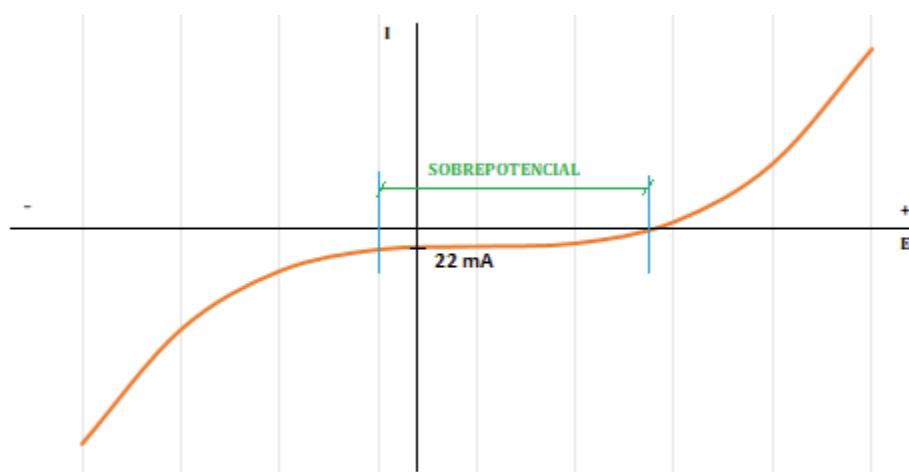
a existência de uma relação entre a corrente e o sobrepotencial, de modo que, para baixos valores de corrente existe um maior sobrepotencial de ativação. Os sistemas adotam valores em torno de 22 mA para a reação catódica de hidrogênio, indicando que o processo de redução esteja facilitado. (ALBERTI, 2004)

A Figura 3 representa o gráfico de corrente por potencial da reação de eletrólise do hidrogênio. Quando há polarização ou aumento da concentração de ácido acético, há deslocamento da reação no sentido da produção de gás hidrogênio. A reação está representada a seguir.



Para evitar que isso aconteça, é necessário que haja um alto sobrepotencial sobre a superfície do eletrodo e como pode ser visto na Figura 3, o alto potencial implica em baixo valor de corrente. Estudos anteriores indicaram o valor de 22 mA como sendo o valor ótimo para o experimento.

FIGURA 3 - RELAÇÃO ENTRE CORRENTE E POTENCIAL PARA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO



FONTE: A AUTORA (2020).

O diferencial deste trabalho é apresentar um estudo da técnica de eletrorremediação para remoção de chumbo em um solo que sofreu contaminação real, e não artificial em laboratório, e tem por objetivo encontrar uma alternativa que minimize o impacto ambiental causado por estes contaminantes.

## 5. METODOLOGIA

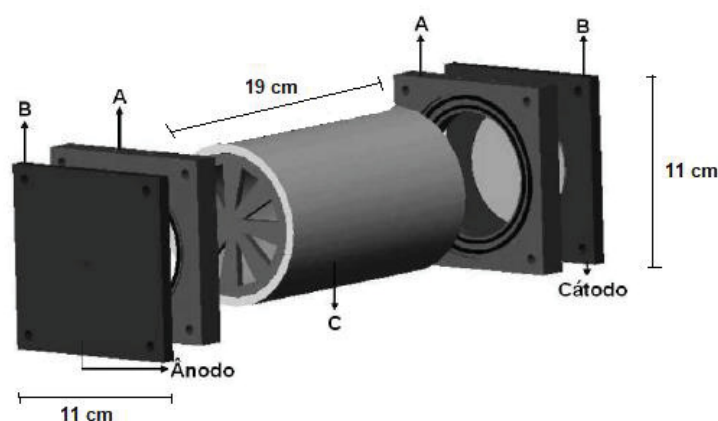
A metodologia do trabalho incluiu:

- Coleta de solo na região próxima à torre da antiga mineradora, localizada em Adrianópolis – PR, no bairro de Panelas de Brejaúva;
- Tratamento do solo através de catação, peneiramento e homogeneização;
- Construção de uma curva de calibração para as medidas de concentração;
- Caracterização do solo proveniente da região contaminada, quanto à concentração de chumbo;
- Avaliação das condições de campo elétrico e concentração de eletrólitos no perfil de migração dos íons de chumbo no reator montado em laboratório;
- Avaliar a taxa de remoção de chumbo das amostras e consumo energético dos experimentos;

### 5.1. Reator Eletrocinético

O reator eletroquímico utilizado segue o modelo de Yeung (2011) e está representado na Figura 4.

FIGURA 4 - REATOR ELETROKINÉTICO



FONTE: ADAPTADO DE PEDRAZZOLI (2004).

O reator, com corpo (C) de acrílico, tem 9 cm de diâmetro interno e 19 cm de comprimento. A vedação dos tubos foi feita com Borracha de Silicone para Molde SIQMOL 6014. Há duas câmaras de 2 cm de espessura e 11 cm de largura acopladas nas extremidades (B), também de acrílico. Os eletrodos (B) fecham o reator e são de aço inox, suportados por quatro hastes parafusadas.

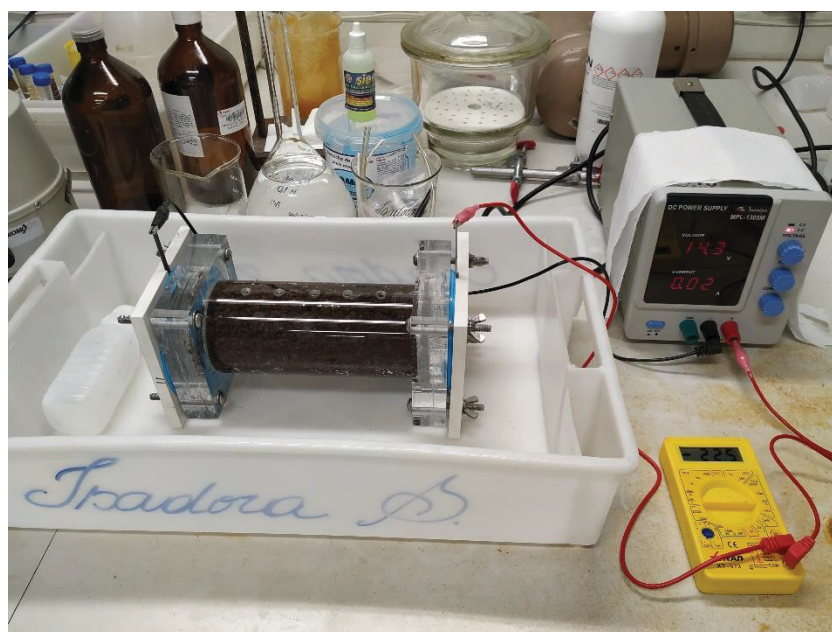
O fluido condutor inserido no reator para que fosse possível a passagem da corrente foi uma solução de ácido acético (CAS 64-19-7), nas concentrações de 0,05 M, 0,1 M e 0,5 M.

## 5.2. Fonte

A fonte empregada foi a DC POWER SUPPLY MPL-1305M com faixa de trabalho de 0 – 32 V / 5 A e 0 – 60 V / 1,3 A da marca Minipa. O controle foi feito por corrente elétrica com valor de 22 mA. A diferença de potencial se manteve constante por não haver alterações significativas na resistividade iônica da solução.

A Figura 5, a seguir, mostra o sistema completo montado.

FIGURA 5 - SISTEMA DE COLETA DE DADOS MONTADO



FONTE: A AUTORA (2020).



### 5.3. Tratamento do Solo

O solo foi retirado do município de Adrianópolis – PR, na região próxima à torre e trazido para Curitiba – PR. O tratamento foi feito no Laboratório de Eletroquímica Aplicada da Universidade Federal do Paraná. A Figura 6 mostra o momento da escavação. Ao chegar no laboratório, o solo foi limpo através de catação, peneirado em peneira de grade grossa para que as impurezas também fossem retiradas e em seguida homogeneizado manualmente com uma pá. Durante todo o estudo o solo ficou armazenado numa caixa de acrílico. A Figura 7 mostra o solo quando chegou no laboratório e após o tratamento.

FIGURA 6 - ESCAVAÇÃO DO SOLO EM ADRIANÓPOLIS - PR



FONTE: O ORIENTADOR (2020).



FIGURA 7 - SOLO ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO



FONTE: A AUTORA (2020).

#### 5.4. Curva de Calibração

Para desenvolver o método de medição da concentração de chumbo da amostra foi usado o aparelho de espectrofotometria do LTA (Laboratório de Tecnologia Ambiental) FEMTO Cirrus 80 (n° 8013110042). Esta análise foi feita desta forma porque as amostras poderiam conter prata e outros metais que danificariam equipamentos de medição de outros laboratórios.

Foram preparadas soluções de nitrato de chumbo (CAS 10099-74-8) com concentrações de 0 a 1200 ppm, sendo estas de 100 ppm, 300 ppm, 500 ppm, 700 ppm, 1000 ppm e 1200 ppm, com a finalidade de se obter uma curva de calibração de absorbância por concentração. O sal escolhido foi o nitrato de chumbo por questões de solubilidade dos sais. O comprimento de onda no espectrofotômetro para a curva de calibração foi definido em 414 nm.

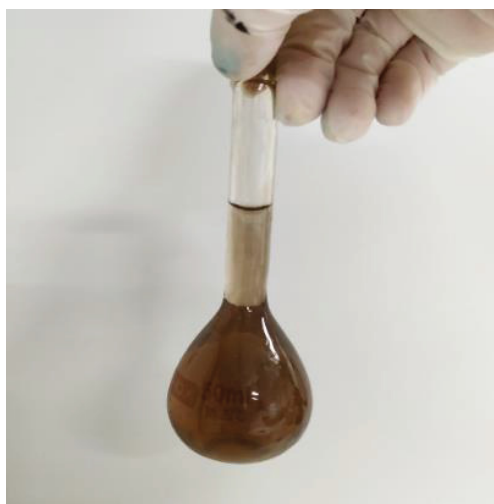
Para o preparo da solução de 100 ppm, ou seja, 100 mg/L, foram realizados os seguintes cálculos:

A massa molar do nitrato de chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) é de 331,38 g/mol e em um mol há 207,2 g de chumbo. Necessita-se de 0,1 g de chumbo e isso corresponde a uma massa de 0,16 g de nitrato de chumbo por litro de solução. Foram feitas amostras de 100 mL de solução. Para as outras concentrações, os cálculos foram análogos e estão representados na Tabela 2, no capítulo a seguir, de resultados e discussões.

Para dar coloração às soluções, inicialmente transparentes, e para que fosse possível a detecção da absorbância, foi adicionada outra solução. Essa solução foi preparada com 100 mL de água destilada, 25 mL de hidróxido de amônio para que o meio permanecesse alcalino e a formação de polissulfetos fosse impedida; 5 g de cianeto de potássio para complexar o chumbo e 15,5 g de sulfeto de sódio para dar cor.

A amostra da solução de nitrato de chumbo foi inicialmente diluída. Foram colocados 50  $\mu\text{L}$  da solução padrão em um balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume indicado com água destilada. Adicionou-se 50  $\mu\text{L}$  da solução colorante e cada concentração adquiriu uma cor diferente, sendo a maior concentração com a cor mais intensa, como é mostrado na Figura 8, a seguir.

FIGURA 8 - SOLUÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO MAIS CONCENTRADA, COM REATIVO.



FONTE: A AUTORA (2020).

Os valores de absorbância detectados pelo espectrofotômetro estão mostrados na Tabela 3, no capítulo a seguir.

### 5.5. Concentração Real do Solo

Após a curva de calibração ser feita, foi medida a concentração da solução preparada utilizando solo real. O procedimento para determinação da concentração foi análogo ao realizado para construir a curva de calibração, porém, com algumas adaptações.

Para que o chumbo seja retirado do solo é necessário o uso de ácido nítrico (CAS 7697-37-2 / ACS 70%), pois este possibilita a diluição total da amostra. Foram preparadas quatro soluções de solo e ácido nítrico para que houvesse certeza de que o trabalho estava sendo realizado em condições ótimas. As concentrações utilizadas foram de 3%, 5%, 7% e 10% em volume de ácido nítrico.

Foram pesadas quatro amostras de 100 g de solo e estas foram levadas à estufa por 24 h a 60 °C para que a umidade fosse retirada. Para o cálculo do volume de ácido necessário para o preparo da solução de concentração 3 %, por exemplo, o seguinte procedimento foi feito:

$$1000 \text{ mL} \cdot 3\% = 30 \text{ mL} \cdot \frac{1}{0,70} = 43 \text{ mL} \quad (1)$$

Analogamente, para as outras concentrações. A Tabela 4 mostra as massas e volumes das quatro soluções utilizadas.

Cada solução foi agitada durante uma hora e filtrada. Para que as soluções pudessem ser comparadas com a curva de calibração feita, elas deveriam estar límpidas. Para isso, foi adicionado hidróxido de amônio em alíquotas de 20 mL até que houvesse precipitação. O  $\text{NH}_4\text{OH}$  tem por objetivo neutralizar o ácido e eliminar eventuais resquícios de prata nas amostras. Cada concentração necessitou de um volume diferente de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , como mostra a Tabela 5, no próximo capítulo.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. Dados para Curva de Calibração

A Tabela 2 mostra os dados e cálculos realizados para o preparo das soluções de nitrato de chumbo utilizados para montar a curva padrão.

TABELA 2 - CÁLCULOS PARA CURVA PADRÃO

Concentração de Pb (ppm)	Concentração de Pb (g/L)	Massa (g) de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ por litro	Volume de solução (mL)	Massa (g) utilizada
100	0,1	0,16	100	0,016
300	0,3	0,48	100	0,048
500	0,5	0,80	100	0,080
700	0,7	1,12	100	0,112
1000	1	1,60	100	0,160
1200	1,2	1,92	100	0,192

FONTE: A AUTORA (2020).

A Tabela 3 a seguir mostra os dados de absorvância coletados pelo espectrofotômetro. Os dados foram utilizados para fazer a curva de calibração.

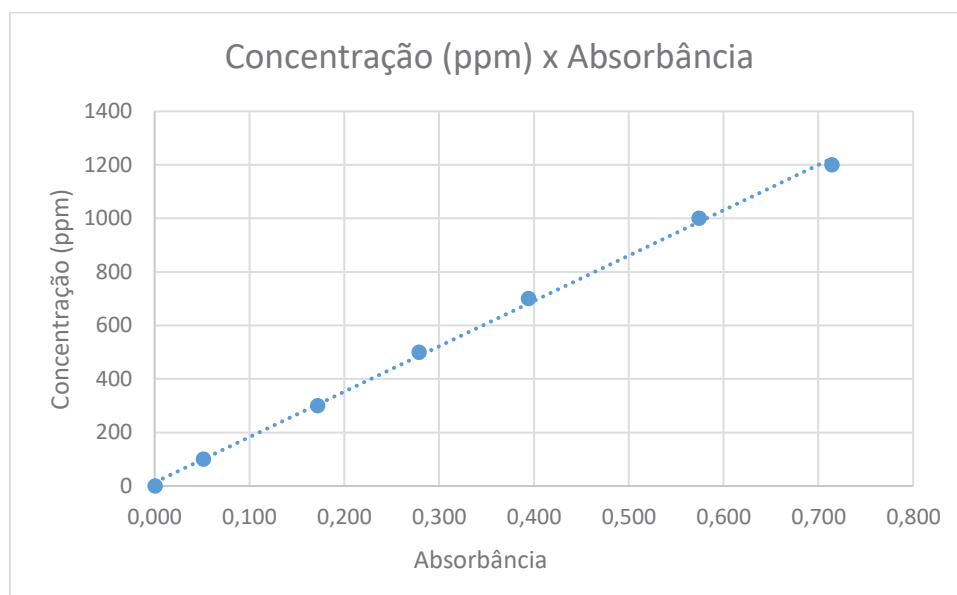
TABELA 3 - DADOS COLETADOS DE ABSORBÂNCIA PARA CURVA PADRÃO

Concentração (ppm)	Absorvância
0	0,001
100	0,052
300	0,172
500	0,279
700	0,394
1000	0,574
1200	0,714

FONTE: A AUTORA (2020).

Os dados foram anotados diretamente do visor e a curva de calibração, mostrada na Figura 9, foi feita utilizando o software Microsoft Excel®.

FIGURA 9 - GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO X ABSORBÂNCIA - CURVA PADRÃO



FONTE: A AUTORA (2020).

Tendo a curva de calibração, foi iniciado o procedimento para determinar a concentração de chumbo no solo. A Tabela 4 a seguir mostra os dados coletados para o procedimento.

TABELA 4 - DADOS PARA SOLUÇÃO REAL DE SOLO

Solução	Massa de solo com umidade (g)	Massa de solo seca (g)	Volume de HNO <sub>3</sub> por L (mL)	Concentração de HNO <sub>3</sub> (v/v)
1	100,0351	88,6708	43	3%
2	100,1953	87,7339	72	5%
3	100,0628	88,2313	100	7%
4	100,0411	89,6682	143	10%

FONTE: A AUTORA (2020).

Cada solução foi agitada durante uma hora e filtrada. A Figura 10, a seguir, mostra a solução número 1 durante a agitação e a Figura 11 mostra o sistema de

filtração a vácuo utilizado. Nota-se a mudança de cor do sistema, inicialmente barroso e depois amarelado. A cor amarelada se deu devido aos sulfetos. As quatro soluções preparadas tinham pH 1.

FIGURA 10 - SOLUÇÃO DE SOLO COM ÁCIDO NÍTRICO DURANTE A AGITAÇÃO MANUAL



FONTE: A AUTORA (2020).

FIGURA 11 - SISTEMA DE FILTRAÇÃO A VÁCUO UTILIZADO



FONTE: A AUTORA (2020).

A Tabela 5 mostra os volumes de  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionados, para que as soluções ficassem límpidas. Foram usadas alíquotas de 20 mL.

TABELA 5 - DADOS DO PROCEDIMENTO COM SOLO REAL

Concentração	Alíquota (mL)	Volume de $\text{NH}_4\text{OH}$ (mL)
3%	20	0,7
5%	20	1,0
7%	20	1,5
10%	20	2,3

FONTE: A AUTORA (2020).

As alíquotas foram filtradas e somente a parte límpida foi utilizada para dar continuidade ao procedimento, como mostra a Figura 12, a seguir. O pH de todas as amostras foi medido com fita e estava em torno de 10.



FIGURA 12 - PARTE LÍMPIDA DO PROCESSO



FONTE: A AUTORA (2020).

A cada uma delas, foram adicionados 50  $\mu$ L da solução colorante, a mesma que havia sido usada na determinação da curva padrão. As soluções adquiriram cores entre amarelado claro e marrom, sendo que quanto mais concentrada mais intensa a cor. Cada uma das amostras foi levada ao espectrofotômetro FEMTO Cirrus 80 e sua absorbância foi medida. A Tabela 6 mostra os dados obtidos.

TABELA 6 - DADOS DE ABSORBÂNCIA PARA SOLUÇÃO DE SOLO REAL

Concentração	Amostra	Absorbância Média
3%	1	0,254
	2	
	3	
5%	1	0,348
	2	
	3	
7%	1	0,464
	2	
	3	
10%	1	0,553
	2	
	3	

FONTE: A AUTORA (2020).

Notou-se que os valores de absorvância não se estabilizaram, pois quanto mais concentrada a solução de ácido nítrico maior a absorvância detectada ao final do procedimento.

Para avaliar a melhor condição, foi feito um segundo estudo utilizando a menor concentração testada, ou seja, 3%, e o tempo de contato da solução com o solo foi alterado. A massa de solo inicialmente pesada foi de 100 g e após passar 24 h na estufa a 60 °C se reduziu a 89,3950 g. O procedimento foi repetido e a agitação foi feita por um período de tempo mais longo. Durante o processo, alíquotas foram colhidas para que fosse possível a medição da absorvância. Os resultados estão na Tabela 7 a seguir.

TABELA 7 - DADOS PARA CONCENTRAÇÃO DE  $\text{HNO}_3$  DE 3%

<b>Concentração de <math>\text{HNO}_3</math>: 3%</b>	
Tempo de contato	Absorvância
2h	0,375
4h	0,449
6h	0,559
8h	0,563
24h	0,569

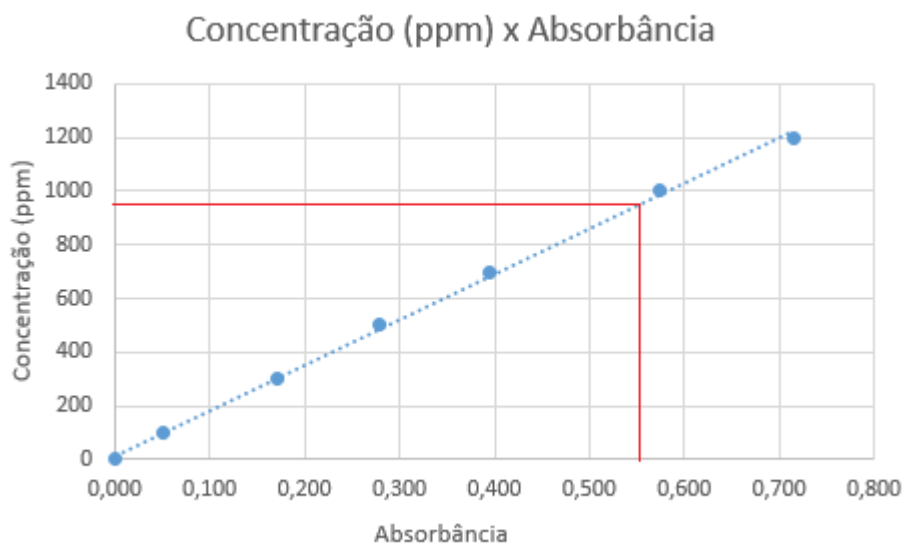
FONTE: A AUTORA (2020).

Concluiu-se, então, que é possível retirar a máxima quantidade de chumbo da amostra de solo utilizando a menor concentração testada, desde que o tempo de contato do ácido nítrico com o solo seja de no mínimo 6h.

Como a variação de absorvância entre 6h e 8h foi baixa, adotou-se 6h como o tempo ótimo e o valor de 0,559 como valor máximo de absorvância.

De acordo com a curva de calibração, este valor corresponde a uma concentração de 950 ppm, como mostra a Figura 13.

FIGURA 13 - GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO X ABSORBÂNCIA COM MARCAÇÃO DE DADOS



FONTE: A AUTORA (2020).

O valor de 950 ppm corresponde a 0,950 g de chumbo em aproximadamente 89,4 g de amostra de solo. Isso equivale a 10,6 g de chumbo por quilograma de solo, logo, a concentração de chumbo no solo é de 10.600 ppm. Nesta amostra, o pH era 4.

## 6.2. Dados para o Reator Eletrocinético

O reator foi montado, o solo colocado em seu interior e as câmaras e corpo foram preenchidos com solução de ácido acético nas diferentes concentrações citadas.

Foram colhidas alíquotas de ácido acético das câmaras anódicas e catódicas para análise de concentração de chumbo em todas as concentrações citadas no item 5.1. O volume retirado de ácido era sempre repostado diretamente nas câmaras.

A concentração foi medida através da absorbância pelo espectrofotômetro FEMTO Cirrus 80 e a curva de calibração utilizada para conclusões de concentração foi a mesma da Figura 9.

### 6.2.1. Resultados para concentração de 0,05 M de ácido acético

A Tabela 8, a seguir, mostra os resultados da primeira remediação, nas condições de 22 mA, 56 V e solução de ácido acético de 0,05 M. O pH na câmara anódica era de 3 e na catódica de 6. Estes valores de pH estão próximos ao do solo estudado e também a de um solo normal típico, portanto, para aplicar a técnica não haverá grande interferência nas condições de solo.

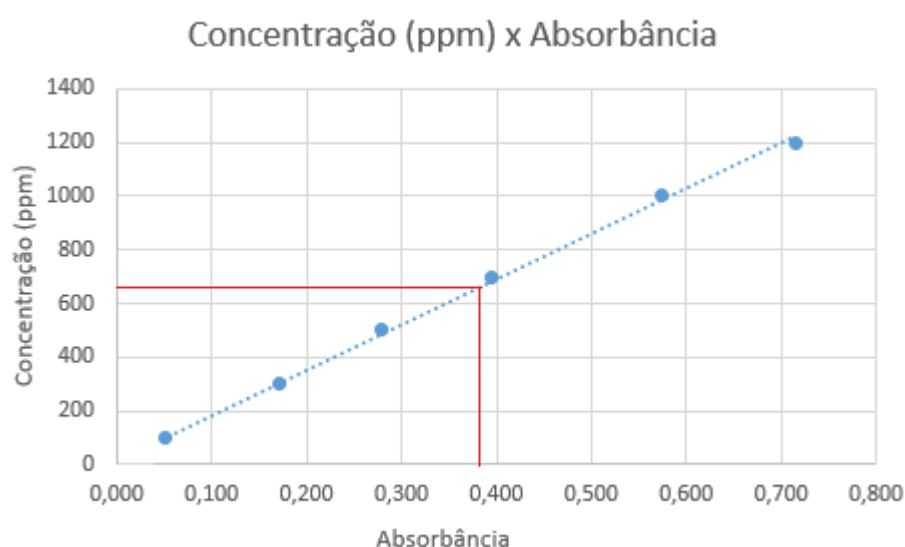
TABELA 8 - DADOS DO REATOR PARA ÁCIDO ACÉTICO 0,05 M

<b>Absorbância Inicial (Câmara anódica)</b>	<b>Absorbância Final (Câmara catódica)</b>	<b>Tempo (dias)</b>	<b>Concentração final (ppm) – Câmara catódica</b>
0	0	0	0
0,002	0,035	1	60
0,012	0,041	1	70
0,016	0,089	2	153
0,015	0,102	2	175
0,019	0,129	3	271
0,016	0,13	3	293
0,015	0,243	4	355
0,017	0,301	5	516
0,022	0,35	6	600
0,025	0,362	7	621
0,019	0,382	8	655
0,028	0,373	9	639
0,022	0,365	9	626
0,026	0,378	10	648
0,019	0,372	10	638

FONTE: A AUTORA (2020).

Como a concentração da solução é a mesma da amostra, ela foi medida diretamente pela curva de calibração. Como o valor de absorbância apresentava variações na segunda e terceira casa decimal depois de dez dias, foi feita uma média dos últimos quatro valores e encontrou-se  $0,372 \pm 0,005$ . A Figura 14 representa a marcação do valor no gráfico da curva de calibração apresentado anteriormente na Figura 9.

FIGURA 14 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CHUMBO NA CÂMARA PARA SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DE 0,05 M



FONTE: A AUTORA (2020).

Conclui-se então, que o volume de ácido acético acumulado na câmara possui concentração de 630 ppm de chumbo e será a mesma para qualquer volume coletado. O sistema foi interrompido após dez dias de funcionamento, assim como os dois experimentos seguintes.

#### 6.2.2. Resultados para concentração de 0,1 M de ácido acético

A Tabela 9, a seguir, mostra os resultados da segunda remediação, nas condições de 22 mA, 56 V e solução de ácido acético de 0,1 M. O pH na câmara anódica era de 3 e na catódica de 6.

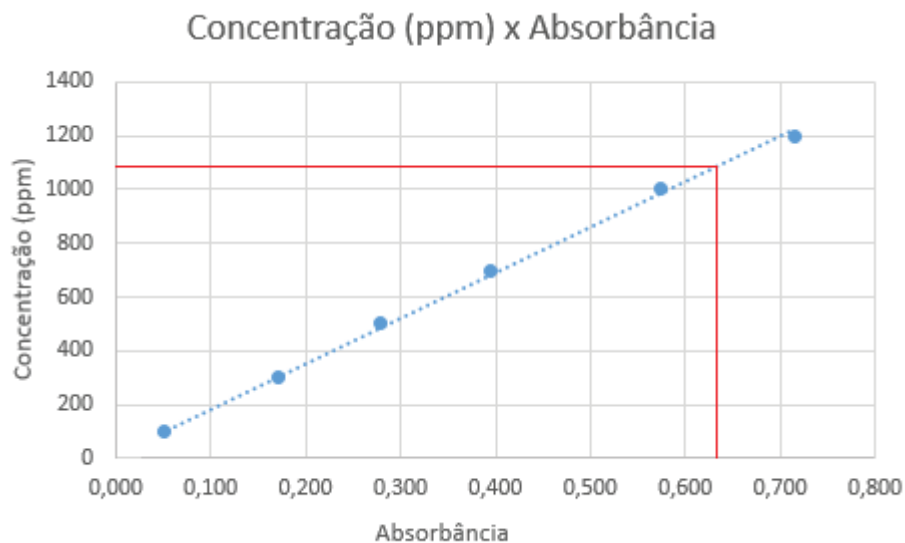
TABELA 9 - DADOS DO REATOR PARA ÁCIDO ACÉTICO 0,1 M

<b>Absorbância Inicial (Câmara anódica)</b>	<b>Absorbância Final (Câmara catódica)</b>	<b>Tempo (dias)</b>	<b>Concentração final (ppm) – Câmara catódica</b>
0	0	0	0
0	0,021	1	36
0	0,044	1	75
0,017	0,185	2	317
0,019	0,26	2	446
0,03	0,367	3	521
0,015	0,386	3	629
0,017	0,453	4	777
0,022	0,525	5	900
0,018	0,589	6	1010
0,014	0,591	7	1013
0	0,621	8	1065
0	0,615	9	1054
0	0,63	9	1080
0	0,633	10	1085
0	0,632	10	1083

FONTE: A AUTORA (2020).

Seguindo a mesma lógica da medida anterior, a média dos quatro últimos valores foi de  $0,627 \pm 0,008$ . A representação na curva de calibração está na Figura 15, a seguir.

FIGURA 15 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CHUMBO NA CÂMARA PARA SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DE 0,1 M



FONTE: A AUTORA (2020).

Conclui-se então que a concentração de chumbo na câmara para concentração de ácido acético de 0,1 M foi de 1080 ppm.

### 6.2.3. Resultados para concentração de 0,5 M de ácido acético

A Tabela 10, a seguir, mostra os resultados da terceira remediação, nas condições de 22 mA, 56 V e solução de ácido acético de 0,5 M. O pH na câmara anódica era de 2,5 e na catódica de 6.

TABELA 10 - DADOS DO REATOR PARA ÁCIDO ACÉTICO 0,5 M

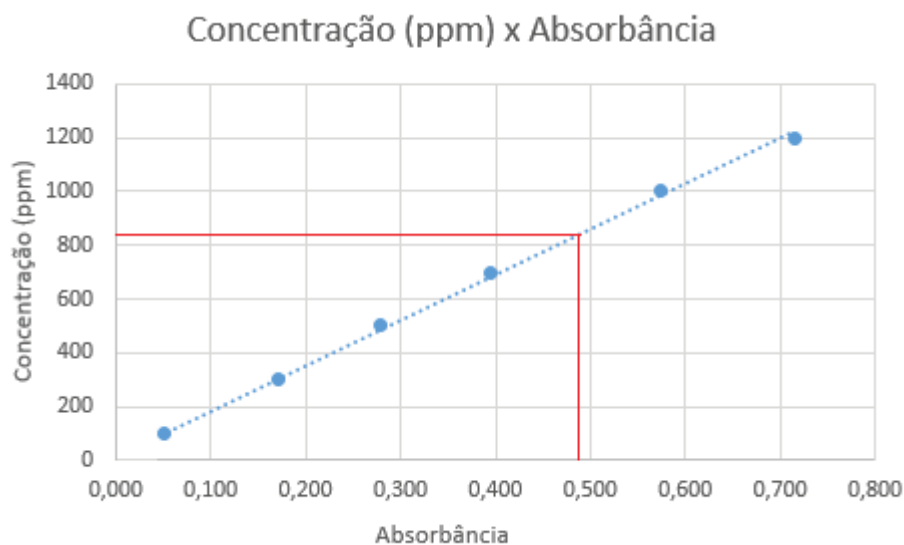
Absorbância Inicial (Câmara anódica)	Absorbância Final (Câmara catódica)	Tempo (dias)	Concentração final (ppm) – Câmara catódica
0	0	0	0
0	0,147	1	252
0	0,187	1	321
0	0,231	2	396
0	0,256	2	439
0,023	0,288	3	494
0,012	0,289	3	495
0	0,388	4	665
0	0,451	5	773
0,01	0,477	6	818
0,018	0,488	7	837
0	0,492	8	843
0	0,486	9	833
0	0,486	9	833
0	0,485	10	831
0	0,479	10	821

FONTE: A AUTORA (2020).

O valor médio das medidas consideradas estabilizadas foi de  $0,486 \pm 0,003$ .  
A representação na curva de calibração está representada na Figura 16, a seguir.



FIGURA 16 - CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO NA CÂMARA PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DE 0,5 M



FONTE: A AUTORA (2020).

Conclui-se então que a concentração de chumbo na câmara para concentração de ácido acético de 0,5 M foi de 830 ppm com dez dias de funcionamento do reator eletrocinético.

### 6.3. Análises e Discussões

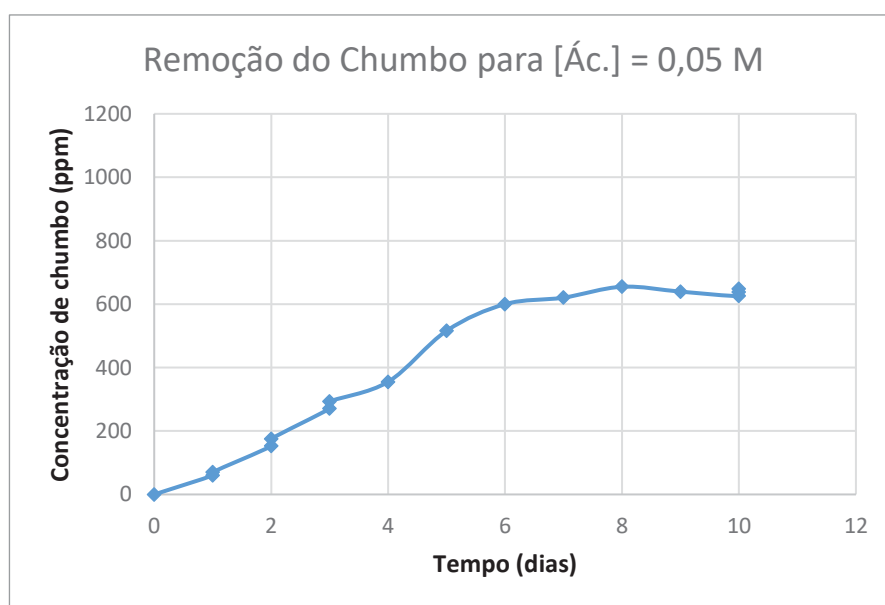
Nos três experimentos há valores diferentes de 0 na absorbância inicial, porém são valores baixos. Esses valores correspondem às medidas na câmara anódica e por serem baixos indicam que não há migração de chumbo nesta direção. Já os valores da câmara catódica (absorbância final) aumentam até a estabilização, causada pelo aumento da concentração dos íons de chumbo no cátodo e consequente efeito de difusão no sentido contrário ao da migração.

Houve aumento da taxa de remoção de chumbo até que o equilíbrio do sistema fosse obtido nos três experimentos, em torno de dez dias de funcionamento para cada teste. Para os três casos, os valores medidos mostraram uma estabilização que se iniciou em torno do sexto dia. Isso ocorreu por causa de um efeito contrário ao

da difusão, devido ao acúmulo de cargas no cátodo. Se houvesse um sistema de circulação ou reciclo da solução nesta câmara, esse efeito não seria visível.

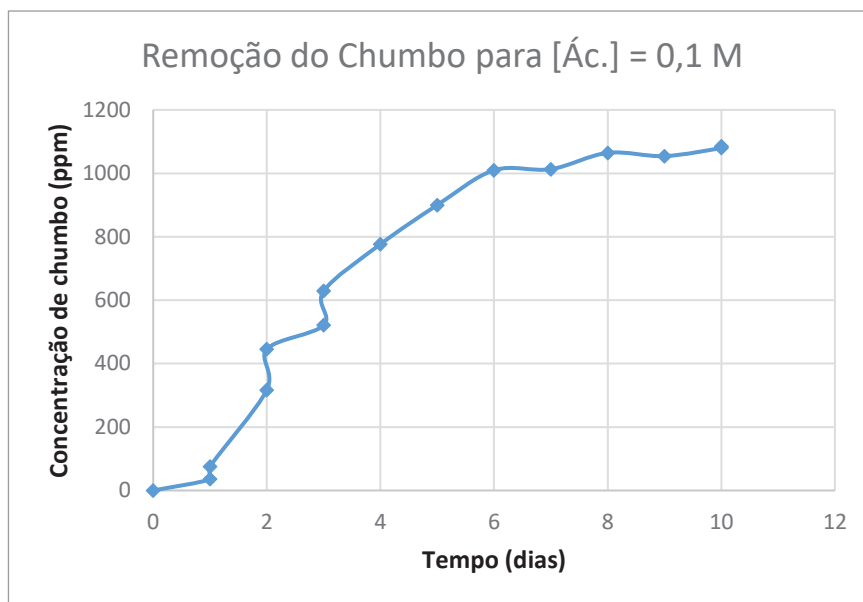
As Figuras 17, 18 e 19 a seguir mostram o perfil de concentração de chumbo na câmara nos três testes. Nota-se que até o quinto dia não há efeito significativo da difusão reversa dos íons, ou seja, da diminuição da taxa de remoção pelo efeito contrário da difusão.

FIGURA 17 - REPRESENTAÇÃO DO AUMENTO DE CHUMBO NA CÂMARA PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DE 0,05 M



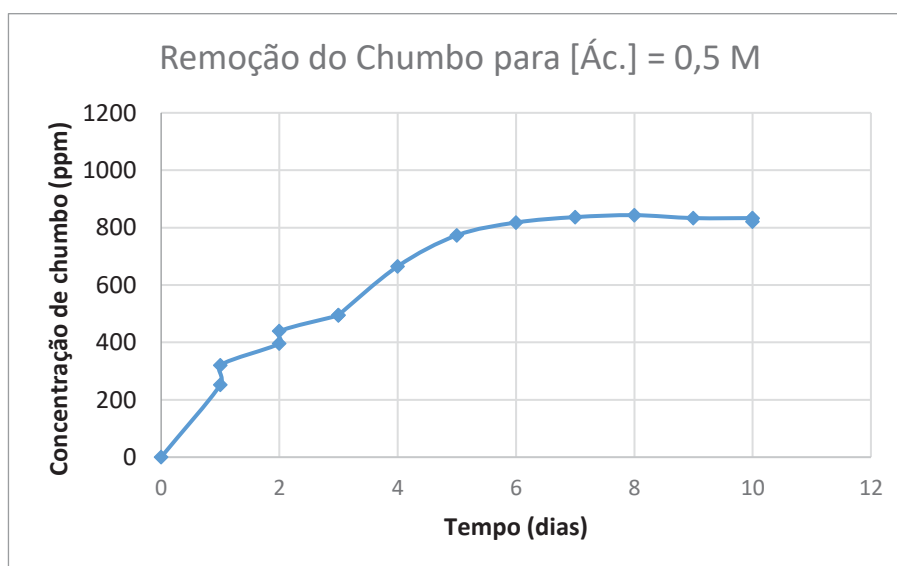
FONTE: A AUTORA (2020).

FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO DO AUMENTO DE CHUMBO NA CÂMARA PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DE 0,1 M



FONTE: A AUTORA (2020).

FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO DO AUMENTO DE CHUMBO NA CÂMARA PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DE 0,5 M



FONTE: A AUTORA (2020).

Os gráficos das Figuras 17, 18 e 19 mostram que houve aumento da concentração de chumbo no eletrodo da câmara, o que indica que o deslocamento

dos íons de chumbo realmente ocorreu, mas em taxas diferentes, que são apresentadas na Tabela 11, a seguir, considerando os cinco primeiros dias das medidas.

TABELA 11 - TAXA DE MIGRAÇÃO DOS ÍONS DE CHUMBO

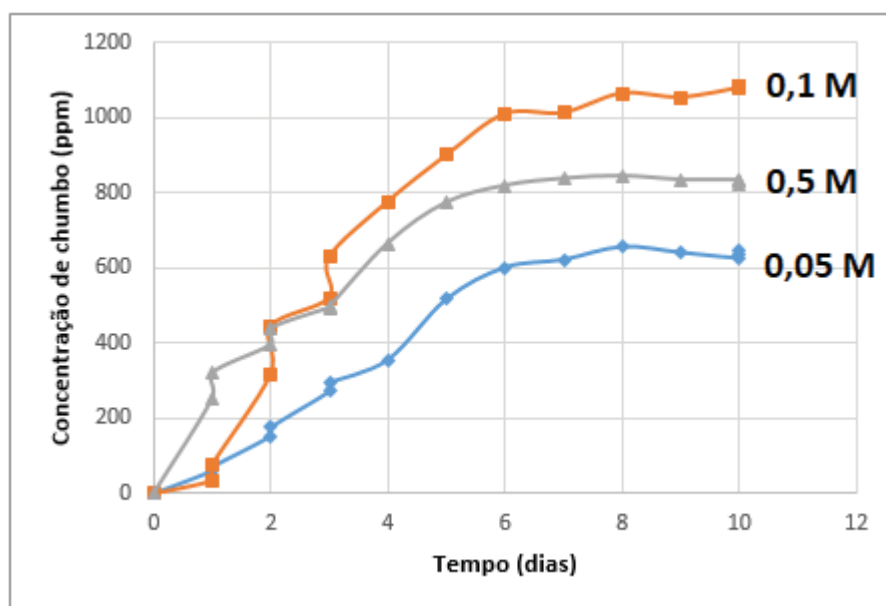
<b>Concentração de ácido acético (mol/L)</b>	<b>Taxa de migração de íons de chumbo (ppm/dia)</b>
0,05	171
0,1	200
0,5	100

FONTE: A AUTORA (2020).

A concentração do ácido fraco (ácido acético) utilizada deveria ser baixa para que não houvesse competição entre os íons no processo de migração. Dentre os experimentos realizados, o maior valor da concentração foi obtido pelo experimento a 0,1 M e isso é provado através do gráfico da Figura 20.

A Figura 20 a seguir mostra a união dos gráficos das Figuras 17, 18 e 19. De cima para baixo, a primeira curva, em laranja, representa a concentração de chumbo para o experimento que utilizou 0,1 M de ácido acético; a segunda curva, em cinza, refere-se ao experimento com 0,5 M e a terceira, em azul, ao de 0,05 M.

FIGURA 20 - CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO NOS TRÊS EXPERIMENTOS



FONTE: A AUTORA (2020).

Em janeiro de 2020, o preço do kWh no estado do Paraná era de R\$ 0,80. Fornecendo 56 V de energia, com valor de corrente de 22 mA e operando 24h por dia durante 10 dias, o custo energético com a fonte para os três experimentos foi de R\$ 0,75, sendo R\$ 0,25 para cada. Como o consumo energético para cada experimento foi o mesmo, nota-se através do gráfico da Figura 20 que o sistema que utilizou concentração de ácido acético de 0,1 M forneceu a maior taxa de remoção até o sexto dia.

## 7. CONCLUSÃO

A técnica feita em laboratório para gerar a curva de calibração foi satisfatória para que os experimentos pudessem ter continuidade, pois a margem de concentração escolhida foi capaz de abranger todos os pontos de concentração de chumbo utilizada nos testes reais.

O solo foi contaminado ao longo de anos por ação humana e este estudo pode ser utilizado futuramente em outros solos contaminados com metais pesados, em especial o chumbo. O solo coletado na área de interesse, em Adrianópolis-PR, mostrou uma alta concentração de chumbo (10.600 ppm), como o esperado, mostrando que a técnica de análise analítica utilizada mostrou eficácia.

A aplicação de diferença de potencial de 56 V e corrente de baixa intensidade, no valor de 0,022 A, no solo contaminado e o uso de ácido fraco em baixa concentração, entre 0,05 M e 0,5 M, resultou na migração dos íons de chumbo, podendo-se concluir que é possível a remediação do solo. O resultado mais satisfatório foi para concentração de 0,1 M de ácido acético, que apresentou a maior taxa retirada durante os dias de funcionamento, que foi de 200 ppm/dia.

O valor do pH durante o processo permaneceu numa faixa que não comprometeu as características de um solo típico. A utilização do ácido acético é viável, pois não altera as condições de pH do solo em relação aos ácidos húmicos ali presentes.

Deve-se considerar que não foi montado um sistema de reciclo, portanto, os valores obtidos nesse estudo poderiam ser mais elevados, já que se a câmara não chegasse à saturação a migração continuaria acontecendo.

Um valor muito baixo de concentração do ácido acético não foi capaz de otimizar o sistema, pois deixava a condução de corrente prejudicada e um valor mais alto também atrapalhou, devido à competição entre os íons de chumbo e de ácido.

Com os cálculos de custo energético, conclui-se também que a remediação eletrocinética consome pouquíssima energia e é um procedimento barato, custando menos de R\$ 0,25, portanto, viável.

### 7.1. Perspectivas Futuras:

- a) Fazer uma análise econômica do custo de projeto, implementação e operação para técnica de remediação no solo *in-situ*, ou seja, na região de Adrianópolis onde ele foi coletado;
- b) Realizar testes reais naquela região para comprovar a eficiência do estudo realizado;
- c) Utilizar a mesma metodologia para remediar solos provenientes de outras regiões e com histórico diferente de contaminação por metais pesados, em especial por chumbo.
- d) Utilizar um sistema de reciclo nas câmaras do reator para reavaliar os dados.

## REFERÊNCIAS

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Divisão Territorial do Brasil e Limites Territoriais**. Acesso em 06 de agosto de 2018.

EEA – European Environment Agency. (2010). **Down to Earth: Soil degradation and sustainable development in Europe, A challenge for the 21st century**. Copenhagen, 16, pp. 10-22

EPA – Office of Solid Waste and Emergency Response. 1997. **“Recent Developments for in Situ Treatment of Metal Contaminated Soil.”** Technology Innovation Office.

Federal Remediation Technologies Roundtable [FRTR]. 2013. <<http://www.frtr.gov>>. Acesso em: 22/07/2018

GUARACHO, V. V. **Remediação Eletrocinética de Chumbo e Níquel em Solos de Landfarming de Refinaria.**, 2005.

HODSON, M. (2010, Dezembro). **The Need for Sustainable Soil Remediation. Elements** – An Internacional Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology: Sustainable Soil Remediation, Volume 6, Número 6, pp. 363-368.

IPCS. **Environmental Health Criteria 165 for Inorganic Lead**. International Programme on Chemical Safety, 1995.

JONES, A. (2010). **The European Environment State and Outlook – Soil**. Luxemburgo, pp. 8-9.

KAMINARI, N. M. S. **Estudo dos eletrodos a serem utilizados na técnica de remediação eletrocinética**. Intercorr, 2010.

KOLJONEN T, TANSKANEN H. Quaternary sediments. In: Kreusch UMA. **Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada**. Curitiba, 2005.



KREUSCH, M. A. **Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada.** Curitiba, 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

LARINI, L. **Toxicologia.** São Paulo: Manole, 1987. 315p.

NIROUMAND, H., NAZIR, R., KASSIM, K. A., **The Performance of Electrochemical Remediation Technologies in Soil Mechanics.** Int. J. Electrochem. Sci., 7(6), p. 5708-5715 (2012).

PEDRAZZOLI, CARINA DUARTE. **Remediação eletrocinética de chumbo em Resíduos Industriais.** Tese de Mestrado – Universidade Federal do Paraná. 2004

POVINELLI, J. **Ação dos metais pesados nos processos biológicos de tratamento de água residuais.** São Carlos, 1987. Tese (Livre Docência em Engenharia/Hidráulica e Saneamento) – Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

REDDY, K. R.; SHIRANI, A. B. **Electrokinetic remediation of metal contaminated glacial tills.** Geotech Geol Eng, v. 15, p. 3-29, 1999.

ROZAS, F., CASTELLOTE, M., **Electrokinetic Remediation of Dredged Sediments Polluted with Heavy Metals with Different Enhancing Electrolytes.** Electrochimica Acta, 86, p. 102-109 (2012).

SANCHES, P. J.; CASTAGNO, K. R. L., **Electroremediation of Heavy Metals in Sewage Sludge,** (2014)

SMITH, L.A., MEANS, J. L., CHEN, A., ALLEMAN, B., CHAPMAN, C. C., TIXIER, J. S., JR., BRAUNING, S. E., GAVASKAR, A. R., e ROYER, M. D. (1995), **Remedial Options for Metals-Contaminated Sites,** Lewis Publishers, Boca Raton, Fl.

SOUZA, L. A.et al. **Tolerância e potencial fitorremediador de Stizolobium aterrimum associada ao fungo micorrízico arbuscular Glomus etunicatum em**

**solo contaminado por chumbo.** Revista Brasileira de Ciências do Solo, Viçosa, v. 35, n. 3, p. 1441-1451, 2011.

TARLEY, César Ricardo Teixeira; ARRUDA, Marco Aurélio Zezz. **Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural na remoção de chumbo em efluentes de laboratório.** Revista Analytica, n. 4, p. 25-31, 2003.

VALT, R.B.G.; DIÓGENES, A.N.; SANCHES, L.S.; KAMINARI, N.M.S.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H.A., **Acidic removal of metals from fluidized catalytic cracking catalyst waste assisted by electrokinetic treatment, Brazilian Journal of Chemical Engineering,** (2015).

YEUNG, A. T.; **Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation. Separation and Purification Technology,** (2011).